

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-1148

(43) 公開日 平成5年(1993)1月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 73/10	NTF	9285-4 J		
G 02 B 1/04		7132-2 K		
6/00	3 9 1	7036-2 K		
6/12	N	7036-2 K		

審査請求 未請求 請求項の数49(全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平3-235020	(71) 出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号
(22) 出願日	平成3年(1991)9月13日	(72) 発明者	安藤 慎治 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平2-256843	(72) 発明者	松浦 徹 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
(32) 優先日	平2(1990)9月28日	(72) 発明者	佐々木 重邦 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (JP)	(74) 代理人	弁理士 谷 義一 (外1名)
(31) 優先権主張番号	特願平3-106552		
(32) 優先日	平3(1991)4月12日		
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願平3-106554		
(32) 優先日	平3(1991)4月12日		
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		

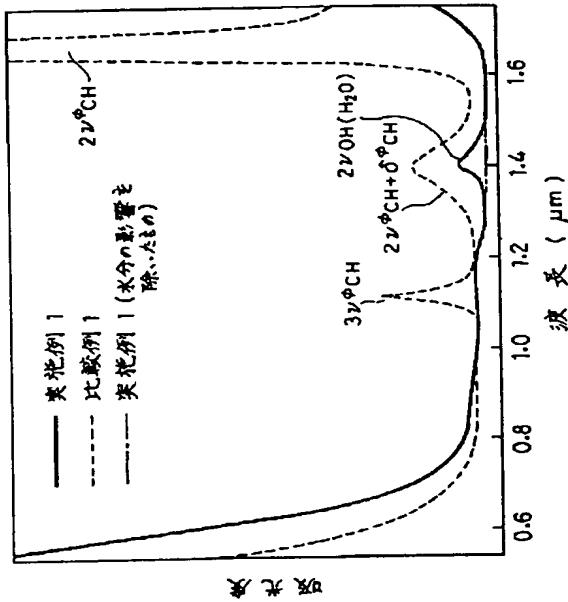
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全フッ素化ポリイミド、その中間体および出発物質およびそれらの製造方法ならびに全フッ素化ポリイミド光学材料

(57) 【要約】

【構成】 1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物、1, 4-ジフルオロビロメリット酸二無水物または1, 4-ビス(トリフルオロメチル)ビロメリット酸二無水物と、テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、テトラフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)エーテルまたはビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)スルフィドとから全フッ素化ポリアミド酸を合成し、加熱閉環して全フッ素化ポリイミドを得、これを主構成要素とする光学材料とする。1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物等の合成法も示す。

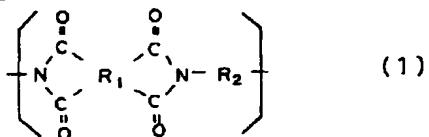
【効果】 全フッ素化ポリイミドは耐熱性を有するとともに1. 0~1. 7 μmの光通信波長全域で光損失が低い。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1) :

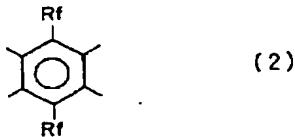
【化1】



(式中R₁は4価の有機基、R₂は2価の有機基を示し、R₁およびR₂に含まれる炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む)で表わされる繰り返し単位を有することを特徴とする全フッ素化ポリイミド。

【請求項2】 上記一般式(1)においてR₁が下記一般式(2) :

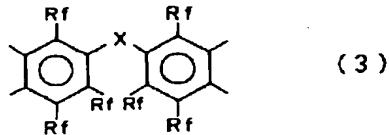
【化2】



(式中Rfはフッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基、またはペルフルオロフェノキシ基を示す)で表わされる構造であることを特徴とする請求項1に記載の全フッ素化ポリイミド。

【請求項3】 上記一般式(1)においてR₁は下記一般式(3) :

【化3】



(式中Rfはフッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基、またはペルフルオロフェノキシ基を表わし、Xは単なる原子価結合。

-O-、-CO-、-SO₂-、-S-、-Rf'-、

-ORf'、-、-(Rf'0)、-、または-(ORf'0)、-

(式中Rf'はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、nは1~10の整数を示す)を表わすか、あるいはXとこれに隣接する二つのRfはそれらが結合している炭素原子とともに飽和もしくは不飽和の5または6員環でOもしくはSから選ばれた最大2個のヘテロ原子を含んでいてもよい環を形成するか、またはベンゼン縮合環の共有辺を表わす)で表わされる構造であることを特徴とする請求項1に記載の全フッ素化ポリイミド。

【請求項4】 上記一般式(3)においてXは単なる原

子価結合、

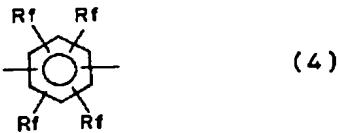
-O-、-CO-、-SO₂-、-S-、-Rf'-、

-ORf'、-、-(Rf'0)、-、または-(ORf'0)、-

(式中Rf'はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、nは1~10の整数を示す)を表わすことを特徴とする請求項3に記載の全フッ素化ポリイミド。

【請求項5】 上記一般式(1)においてR₂が下記一般式(4) :

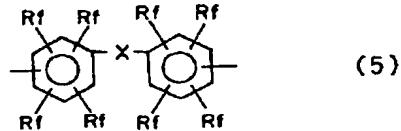
【化4】



(式中Rfはフッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基、またはペルフルオロフェノキシ基を示す)で表わされる構造であることを特徴とする請求項1に記載の全フッ素化ポリイミド。

【請求項6】 上記一般式(1)においてR₂が下記一般式(5) :

【化5】



(式中Rfはフッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基、またはペルフルオロフェノキシ基を表わし、Xは単なる原子価結合、

-O-、-CO-、-SO₂-、-S-、-Rf'-、

-ORf'、-、-(Rf'0)、-、または-(ORf'0)、-

(式中Rf'はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、nは1~10の整数を示す)を表わすか、あるいはXとこれに隣接する二つのRfはそれらが結合している炭素原子とともに飽和もしくは不飽和の5または6員環でOもしくはSから選ばれた最大2個のヘテロ原子を含んでいてもよい環を形成するか、またはベンゼン縮合環の共有辺を表わす)で表わされる構造であることを特徴とする請求項1に記載の全フッ素化ポリイミド。

【請求項7】 上記一般式(5)においてXは単なる原子価結合、

-O-、-CO-、-SO₂-、-S-、-Rf'-、

-ORf'、-、-(Rf'0)、-、または-(ORf'0)、-

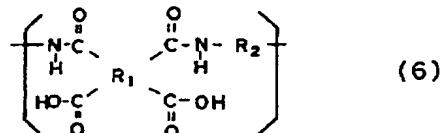
(式中Rf'はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、nは1~10の整数を示す)を表わすことを特徴とする請求項6に記載の全フッ

3

素化ポリイミド。

【請求項8】 下記一般式(6) :

【化6】



(式中R₁は4価の有機基、R₂は2価の有機基を示し、R₁およびR₂に含まれる炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む)で表わされる繰り返し単位を有することを特徴とする全フッ素化ポリアミド酸。

【請求項9】 上記一般式(6)においてR₁が請求項2中に記載の一般式(2)で表わされる構造であることを特徴とする請求項8に記載の全フッ素化ポリアミド酸。

【請求項10】 上記一般式(6)においてR₁が請求項3中に記載の一般式(3)で表わされる構造であることを特徴とする請求項8に記載の全フッ素化ポリアミド酸。

【請求項11】 上記一般式(3)においてXは単なる原子価結合、

-0-、-CO-、-SO₂-、-S-、-Rf'-、
-(ORf')_n-、-(Rf'0)_n-、または-(ORf'0)_n-
(式中Rf'はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、nは1~10の整数を示す)を表わすことを特徴とする請求項10に記載の全フッ素化ポリアミド酸。

【請求項12】 上記一般式(6)においてR₂が請求項5中に記載の一般式(4)で表わされる構造であることを特徴とする請求項8に記載の全フッ素化ポリアミド酸。

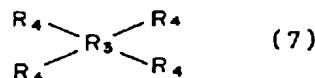
【請求項13】 上記一般式(6)においてR₂が請求項6中に記載の一般式(5)で表わされる構造であることを特徴とする請求項8に記載の全フッ素化ポリアミド酸。

【請求項14】 上記一般式(5)においてXは単なる原子価結合、

-0-、-CO-、-SO₂-、-S-、-Rf'-、
-(ORf')_n-、-(Rf'0)_n-、または-(ORf'0)_n-
(式中Rf'はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、nは1~10の整数を示す)を表わすことを特徴とする請求項13に記載の全フッ素化ポリアミド酸。

【請求項15】 下記一般式(7)

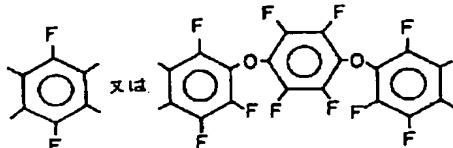
【化7】



4

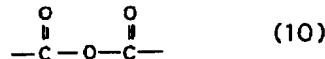
(式中R₃は下記式(8)または(9))

【化8】



10 で表わされる四価のペルフルオロ芳香族基を示し；4個のR₃はすべてカルボキシル基を表わすか、またはすべてシアノ基を示し、あるいは二組の隣接する2個のR₃同士が結合してそれぞれ下式(10)

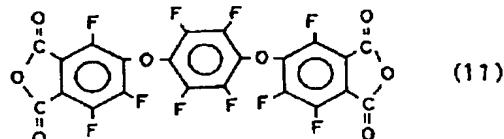
【化9】



で表わされる二価の基を示し、R₃がすべてシアノ基を示すときはR₃は式(9)で表わされる基のみを示す)20 で表わされることを特徴とするペルフルオロ芳香族化合物。

【請求項16】 下記式(11) :

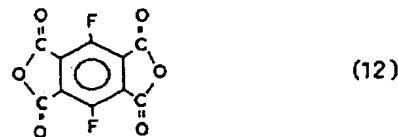
【化10】



で表わされる1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物。

【請求項17】 下記式(12) :

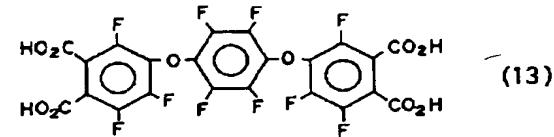
【化11】



40 で表わされる1,4-ジフルオロ無水ピロメリット酸。

【請求項18】 下記式(13) :

【化12】

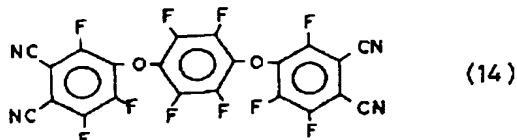


で表わされる1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン。

50 【請求項19】 下記式(14) :

5

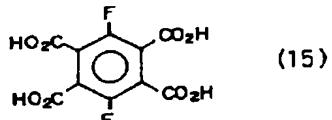
【化13】



で表わされる1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン。

【請求項20】 下記式(15) :

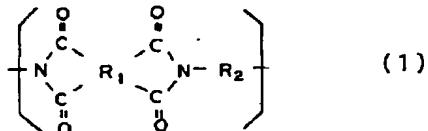
【化14】



で表わされる1,4-ジフルオロビロメリット酸。

【請求項21】 下記一般式(1) :

【化15】



(式中R₁は4価の有機基、R₂は2価の有機基を示し、R₁およびR₂に含まれる炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む)で表わされる繰り返し単位を有する全フッ素化ポリイミドを主構成要素とすることを特徴とするポリイミド光学材料。

【請求項22】 上記一般式(1)においてR₁が請求項2中に記載の一般式(2)で表わされる構造であることを特徴とする請求項21に記載のポリイミド光学材料。

【請求項23】 上記一般式(1)においてR₁が請求項3中に記載の一般式(3)で表わされる構造であることを特徴とする請求項21に記載のポリイミド光学材料。

【請求項24】 上記一般式(3)においてXは単なる原子価結合、

-0-、-CO-、-SO₂-、-S-、-Rf'-、
-(ORf')-、-、-(Rf'0)、-、または-(ORf'0)、-

(式中Rf'はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、nは1~10の整数を示す)を表わすことを特徴とする請求項23に記載のポリイミド光学材料。

【請求項25】 上記一般式(1)においてR₂が請求項5中に記載の一般式(4)で表わされる構造であることを特徴とする請求項21に記載のポリイミド光学材料。

【請求項26】 上記一般式(1)においてR₂が請求項6中に記載の一般式(5)で表わされる構造であるこ

とを特徴とする請求項21に記載のポリイミド光学材料。

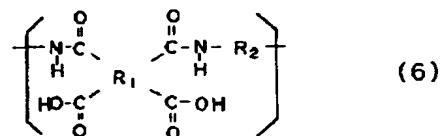
【請求項27】 上記一般式(5)においてXは単なる原子価結合、

-0-、-CO-、-SO₂-、-S-、-Rf'-、
-(ORf')-、-、-(Rf'0)、-、または-(ORf'0)、-

(式中Rf'はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、nは1~10の整数を示す)を表わすことを特徴とする請求項26に記載のポリイミド光学材料。

【請求項28】 下記一般式(6) :

【化16】



(式中R₁は4価の有機基、R₂は2価の有機基を示し、R₁およびR₂に含まれる炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む)で表わされる繰り返し単位を有する全フッ素化ポリアミド酸を閉環させることを特徴とする全フッ素化ポリイミドの製造方法。

【請求項29】 上記一般式(6)においてR₁が請求項2中に記載の一般式(2)で表わされる構造であることを特徴とする請求項28に記載の全フッ素化ポリイミドの製造方法。

【請求項30】 上記一般式(6)においてR₁が請求項3中に記載の一般式(3)で表わされる構造であることを特徴とする請求項28に記載の全フッ素化ポリイミドの製造方法。

【請求項31】 上記一般式(3)においてXは単なる原子価結合、

-0-、-CO-、-SO₂-、-S-、-Rf'-、
-(ORf')-、-、-(Rf'0)、-、または-(ORf'0)、-

(式中Rf'はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、nは1~10の整数を示す)を表わすことを特徴とする請求項30に記載の全フッ素化ポリイミドの製造方法。

【請求項32】 上記一般式(6)においてR₂が請求項5中に記載の一般式(4)で表わされる構造であることを特徴とする請求項28に記載の全フッ素化ポリイミドの製造方法。

【請求項33】 上記一般式(6)においてR₂が請求項6中に記載の一般式(5)で表わされる構造であることを特徴とする請求項28に記載の全フッ素化ポリイミドの製造方法。

【請求項34】 上記一般式(5)においてXは単なる原子価結合、

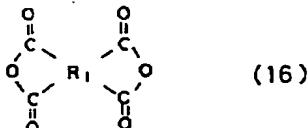
-0-、-CO-、-SO₂-、-S-、-Rf'-、
-(ORf')-、-、-(Rf'0)、-、または-(ORf'0)、-

7

(式中 R_f' はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、 n は 1 ~ 10 の整数を示す) を表わすことを特徴とする請求項 3 3 に記載の全フッ素化ポリイミドの製造方法。

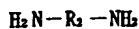
【請求項 3 5】 下記一般式 (16) :

【化 17】



10

*



(式中 R_2 は 2 価の有機基を示し、それに含まれる炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む) を表わされるジアミンとを反応させることを特徴とする全フッ素化ポリアミド酸の製造方法。

【請求項 3 6】 上記一般式 (16) において R_1 が請求項 2 中に記載の一般式 (2) で表わされる構造であることを特徴とする請求項 3 5 に記載の全フッ素化ポリアミド酸の製造方法。

【請求項 3 7】 上記一般式 (16) において R_1 が請求項 3 中に記載の一般式 (3) で表わされる構造であることを特徴とする請求項 3 5 に記載の全フッ素化ポリアミド酸の製造方法。

【請求項 3 8】 上記一般式 (3) において X は単なる原子価結合。

$-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-Rf'-$ 、
 $-(ORf')$ 、 $-$ 、 $- (Rf' O)$ 、 $-$ 、または $- (ORf' O)$ 、 $-$
 (式中 R_f' はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、 n は 1 ~ 10 の整数を示す) を表わすことを特徴とする請求項 3 7 に記載の全フッ素化ポリアミド酸の製造方法。

【請求項 3 9】 上記一般式 (17) において R_2 が請求項 5 中に記載の一般式 (4) で表わされる構造であることを特徴とする請求項 3 5 に記載の全フッ素化ポリアミド酸の製造方法。

【請求項 4 0】 上記一般式 (17) において R_2 が請求項 6 中に記載の一般式 (5) で表わされる構造であることを特徴とする請求項 3 5 に記載の全フッ素化ポリアミド酸の製造方法。

【請求項 4 1】 上記一般式 (5) において X は単なる原子価結合。
 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-Rf'-$ 、
 $-(ORf')$ 、 $-$ 、 $- (Rf' O)$ 、 $-$ 、または $- (ORf' O)$ 、 $-$
 (式中 R_f' はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、 n は 1 ~ 10 の整数を示す) を表わすことを特徴とする請求項 4 0 に記載の全フッ素化ポリアミド酸の製造方法。

【請求項 4 2】 請求項 1 8 中に記載の式 (13) で表わされる 1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンを脱水することを特徴とする請求項 3 3 に記載の全フッ素化ポリイミドの製造方法。

* (式中 R_1 は 4 価の有機基を示し、それに含まれる炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む) で表わされるテトラカルボン酸二無水物またはそのテトラカルボン酸、もしくはその反応性誘導体と、

下記一般式 (17) :

10

8

(17)

オロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンを脱水することを特徴とする請求項 1 6 中に記載の式 (11) で表わされる 1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物の製造方法。

【請求項 4 3】 請求項 1 9 中に記載の式 (14) で表わされる 1, 4-ビス (3, 4-ジシアノトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンを硫酸中で加水分解と脱水反応を一段階で行うことを特徴とする請求項 1 6 中に記載の式 (11) で表わされる 1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物の製造方法。

【請求項 4 4】 請求項 1 9 中に記載の式 (14) で表わされる 1, 4-ビス (3, 4-ジシアノトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンを加水分解することを特徴とする請求項 1 8 中に記載の式 (13) で表わされる 1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンの製造方法。

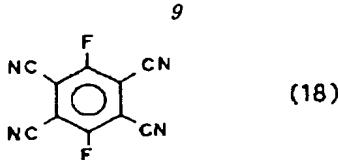
【請求項 4 5】 テトラフルオロフタロニトリルとテトラフルオロヒドロキノンを塩基存在下に反応させることを特徴とする請求項 1 9 中に記載の式 (14) で表わされる 1, 4-ビス (3, 4-ジシアノトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンの製造方法。

【請求項 4 6】 テトラフルオロフタロニトリルとテトラフルオロヒドロキノンの金属塩とを反応させることを特徴とする請求項 1 9 中に記載の式 (14) で表わされる 1, 4-ビス (3, 4-ジシアノトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンの製造方法。

【請求項 4 7】 請求項 2 0 中に記載の式 (15) で表わされる 1, 4-ジフルオロピロメリット酸を脱水することを特徴とする請求項 1 7 中に記載の式 (12) で表わされる 1, 4-ジフルオロ無水ピロメリット酸の製造方法。

【請求項 4 8】 下記式 (18) :

【化 18】



で表わされる 1, 4-ジフルオロテトラシアノベンゼンを硫酸中で加水分解と脱水反応を一段階で行うことを特徴とする請求項 17 中に記載の式 (12) で表わされる 1, 4-ジフルオロ無水ピロメリット酸の製造方法。

【請求項 49】 請求項 48 中に記載の式 (18) で表わされる 1, 4-ジフルオロテトラシアノベンゼンを加水分解することを特徴とする請求項 20 中に記載の式 (15) で表わされる 1, 4-ジフルオロピロメリット酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフッ素化ポリイミド光学材料に関し、特に光電子集積回路 (O E I C) や光電子混載実装配線板における光導波路の光学材料として使用可能な、近赤外光に対する透過損失の少ないフッ素化ポリイミド光学材料に関する。さらに、本発明はそのような光学材料の主要構成要素として使用可能なフッ素化ポリイミド、その前駆体 (中間体) であるフッ素化ポリアミド酸およびその出発物質であるフッ素化テトラカルボン酸二無水物とフッ素化ジアミン等ならびにそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック材料は、無機系の材料に比べて軽量であり、対衝撃性、加工性に優れ、取扱いが容易であるなどの特長を有しているため、これまでにも光ファイバーやレンズ、光ディスク用基板など様々な光学用途に用いられてきた。プラスチックを O E I C や光電子混載実装配線板の光導波路など、光通信用の近赤外光を透過させる媒体として用いる場合、無機系の材料と比較してまず問題となるのは大きな光透過損失である。プラスチックにおける透過損失の原因には大きく分けて散乱と吸収の 2 つがあるが、通信用途に用いられる光の波長が今後、長波長域へ移る (0. 85 μm から 1. 0 μm ～ 1. 7 μm へ) に従って、後者の原因、つまり分子構造に本質的な赤外振動の高調波吸収による損失が支配的となり、プラスチックの光通信用途への適用が困難となることが危惧されている。特にこれまで可視光用の光学材料として広く用いられてきたポリメチルメタクリレート (P M M A) やポリスチレン (P S) は、分子鎖内に 2 種類以上の炭素-水素結合 (C-H 結合) を有するため、その近赤外吸収スペクトルには、幅広で強度の大きな吸収ピークが複数存在している。この C-H 結合に起因する高調波吸収を長波長側へシフトさせ強度を低減させるには、重水素 (D) あるいはフッ素 (F) による分子内水素の置換が効果的であることが示されており、す

10

でに P M M A や P S 中の水素を重水素あるいはフッ素で置換した材料について基礎的な検討がなされている [例えば戒能俊邦、アプライド フィジクス レターズ (A p p l. Phys. Lett.) 第 48 卷 (12) 75 7 頁 1986 年参照] 。しかし、これらのプラスチック光学材料は、例えばシリコン基板上の O E I C 作製に必要なハンド耐熱性 (260°C) を持たないため、O E I C 等に使用するには作製工程上の種々の工夫が必要となる。

【0003】 一方、ポリイミド樹脂は一般的な熱分解開始温度が 400°C 以上とプラスチック中で最も高い耐熱性を持つものの一つとして知られており、光学材料への適用も最近検討され始めている [例えば H. Frank e, J. D. Crow, SPIE vol. 651 Integrated Optical Circuit Engineering III pp. 102-107 (1986) 、 C. T. サリバン, SPIE 第 994 卷 92 頁 1988 年参照] 。

【0004】 また、透明性を改善した耐熱性材料としてヘキサフルオロイソプロピリデン基を含有する含フッ素ポリイミド樹脂コーティング材料 [Anne K. S t. Clair and Wayne S. Sliem p, SAMPE Journal July/August pp. 28-33 (1985)] が検討され、光損失を低減するためヘキサフルオロイソプロピリデン基を主鎖に含有する含フッ素ポリイミド樹脂を用いた光導波路 [Rainer Reuter, Hilmar Fra nke, and Claudius Feger, Applied Optics, Vol. 27, No. 21 pp. 4565-4571 (1988)] が提案されている。

【0005】 しかし、これまでに検討された含フッ素ポリイミドを含む全てのポリイミドは、分子鎖中にフェニル基の C-H 結合を有するため、近赤外域の吸収スペクトルには C-H 結合の伸縮振動の高調波あるいは C-H 結合の伸縮信号の高調波と変角振動の結合振動に由来するピークが存在している。このため、光通信波長域 (1. 0 ～ 1. 7 μm) の全域にわたって低い光損失が達成されることがない。

【0006】 そこでこれらの水素をすべて重水素あるいはフッ素で置き換えることができれば光通信波長域における吸収損失は大きく低減するはずである。しかし全重水素化ポリイミドや全フッ素化ポリイミドはこれまでに合成例が報告されていない。また、全重水素化は C-D 結合の 3 次高調波が 1. 5 μm 付近に存在するため、光通信波長全域での吸収ピーク低減には不十分である。

【0007】 従って、通信波長全域における高い光透過性と耐熱性を同時に満足するプラスチック光学材料はこれまでに知られていない。

【0008】

11

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、種々の既存のポリイミドおよびポリイミド光学材料について、その赤外域、近赤外域の吸収スペクトルを測定し、近赤外域での光損失を算出するとともに、その原因について鋭意検討した。その結果、近赤外域で大きな光損失を引き起す原因の第一は、アルキル基やフェニル環等におけるC-H結合の伸縮振動の高調波と変角振動の結合音による吸収であることが明らかとなった。

【0009】従って、本発明の一つの目的は、光電子集積回路を作製するに十分な耐熱性があり、近赤外域光、特に光通信波長域(1.0~1.7μm)における光透過損失の極めて少ないプラスチック光学材料を提供することにある。

【0010】本発明の別の目的は、全フッ素化ポリイミドおよびその製造方法を提供することにある。

【0011】本発明のさらに別の目的は、全フッ素化ポリイミドの前駆体である全フッ素化ポリアミド酸およびその製造方法を提供することにある。

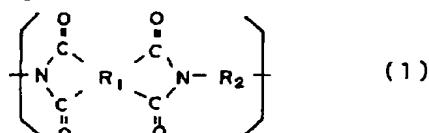
【0012】本発明のまた別の目的は、全フッ素化ポリイミドの製造に使用できる出発物質である全フッ素化テトラカルボン酸またはその二無水物およびフッ素化ジアミン(すなわち、炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含むジアミン)ならびにそれらの製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の観点に従う全フッ素化ポリイミドは下記一般式(1)：

【0014】

【化19】

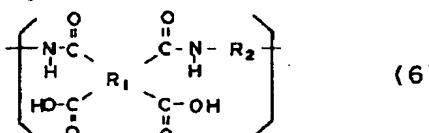


【0015】(式中R₁は4価の有機基、R₂は2価の有機基を示し、R₁およびR₂に含まれる炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む)で表わされる繰り返し単位を有することを特徴とする。

【0016】本発明の第2の観点に従う全フッ素化ポリアミド酸は下記一般式(6)：

【0017】

【化20】



【0018】(式中R₁は4価の有機基、R₂は2価の有機基を示し、R₁およびR₂に含まれる炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む)で表 50

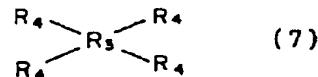
12

わされる繰り返し単位を有することを特徴とする。

【0019】本発明の第3の観点に従うペルフルオロ芳香族化合物は下記一般式(7)

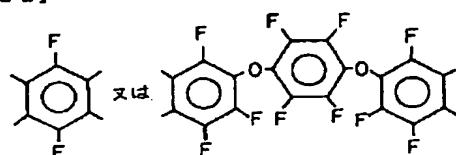
【0020】

【化21】



【0021】(式中R₃は下記式(8)または(9)

【0022】

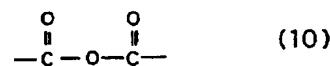


(8) (9)

【0023】で表わされる四価のペルフルオロ芳香族基を示し；4個のR₄はすべてカルボキシル基を表わすか、またはすべてシアノ基を示し、あるいは二組の隣接する2個のR₄同士が結合してそれぞれ下式(10)

【0024】

【化23】

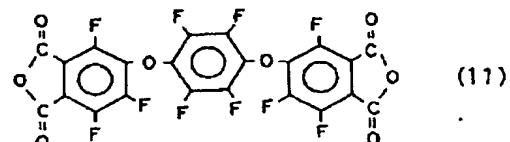


【0025】で表わされる二価の基を示し、R₄がすべてシアノ基を示すときはR₃は式(9)で表わされる基のみを示す)で表わされることを特徴とする。

【0026】本発明の第4の観点に従う化合物は下記式(11)：

【0027】

【化24】



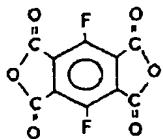
【0028】で表わされる1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物である。

【0029】本発明の第5の観点に従う化合物は下記式(12)：

【0030】

【化25】

13

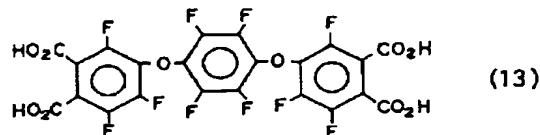


(12)

【0031】で表わされる1,4-ジフルオロ無水ピロメリット酸である。

【0032】本発明の第6の観点に従う化合物は下記式(13)：

【0033】
【化26】

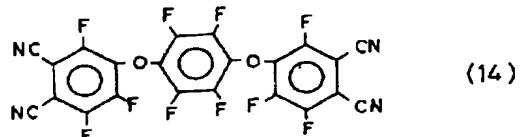


(13)

【0034】で表わされる1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンである。

【0035】本発明の第7の観点に従う化合物は下記式(14)：

【0036】
【化27】

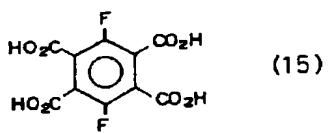


(14)

【0037】で表わされる1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンである。

【0038】本発明の第8の観点に従う化合物は下記式(15)：

【0039】
【化28】



(15)

【0040】で表わされる1,4-ジフルオロピロメリット酸である。

【0041】本発明の第9の観点に従うポリイミド光学*
H2N-R2-NH2

(式中R2は2価の有機基を示し、それに含まれる炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む)で表わされるジアミントを反応させることを特徴とする。

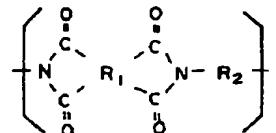
【0050】本発明の第12の観点に従う式(11)で表わされる1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフ

14

* 材料は下記一般式(1)：

【0042】

【化29】



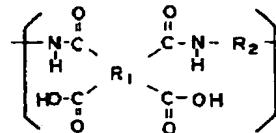
(1)

【0043】(式中R1は4価の有機基、R2は2価の有機基を示し、R1およびR2に含まれる炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む)で表わされる繰り返し単位を有する全フッ素化ポリイミドを主構成要素とすることを特徴とする。

【0044】本発明の第10の観点に従う全フッ素化ポリイミドの製造方法は下記一般式(6)：

【0045】

【化30】



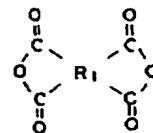
(6)

【0046】(式中R1は4価の有機基、R2は2価の有機基を示し、R1およびR2に含まれる炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む)で表わされる繰り返し単位を有する全フッ素化ポリアミド酸を閉環させることを特徴とする。

【0047】本発明の第11の観点に従う全フッ素化ポリアミド酸の製造方法は下記一般式(16)：

【0048】

【化31】



(16)

【0049】(式中R1は4価の有機基を示し、それに含まれる炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む)で表わされるテトラカルボン酸二無水物またはそのテトラカルボン酸、もしくはその反応性誘導体と、

下記一般式(17)：

(17)

ルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物の製造方法は式(13)で表わされる1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンを脱水することを特徴とする。

【0051】本発明の第13の観点に従う式(11)で表わされる1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフ

ルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物の製造方法は式 (14) で表わされる 1, 4-ビス (3, 4-ジシアノトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンを硫酸中で加水分解と脱水反応を一段階で行うことを特徴とする。

【0052】本発明の第14の観点に従う式 (13) で表わされる 1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンの製造方法は式 (14) で表わされる 1, 4-ビス (3, 4-ジシアノトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンを加水分解することを特徴とする。

【0053】本発明の第15の観点に従う式 (14) で表わされる 1, 4-ビス (3, 4-ジシアノトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンの製造方法はテトラフルオロフタロニトリルとテトラフルオロヒドロキノンを塩基存在下に反応させることを特徴とする。

【0054】本発明の第16の観点に従う式 (14) で表わされる 1, 4-ビス (3, 4-ジシアノトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼンの製造方法はテトラフルオロフタロニトリルとテトラフルオロヒドロキノンの金属塩とを反応させることを特徴とする。

【0055】本発明の第17の観点に従う式 (12) で表わされる 1, 4-ジフルオロ無水ピロメリット酸の製造方法は式 (15) で表わされる 1, 4-ジフルオロピロメリット酸を脱水することを特徴とする。

【0056】本発明の第18の観点に従う式 (12) で表わされる 1, 4-ジフルオロ無水ピロメリット酸の製造方法は式 (18) で表わされる 1, 4-ジフルオロテトラシアノベンゼンを硫酸中で加水分解と脱水反応を一段階で行うことを特徴とする。

【0057】本発明の第19の観点に従う式 (15) で表わされる 1, 4-ジフルオロピロメリット酸の製造方法は式 (18) で表わされる 1, 4-ジフルオロテトラシアノベンゼンを加水分解することを特徴とする。

【0058】

【作用】本発明の全フッ素化ポリイミドはアルキル基、フェニル環等の炭素に結合するすべての一価元素をフッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基、ペルフルオロフェノキシ基のいずれかとし、繰り返し単位内に C-H 結合を持たない構造とすることによって、近赤外域での最大の光損失原因である C-H 結合に基づく振動吸収を無くし、またイミド結合を主鎖構造に導入してポリイミドとすることによって、光電子集積回路を作製する上で十分な耐熱性 (260°C 以上) を持たせている。本発明の全フッ素化ポリイミドは従来のものと比較して、光通信波長域での光透過損失率が極めて小さい。

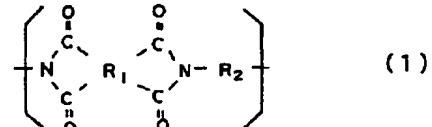
【0059】全フッ素化ポリイミドの一般的な特徴としては耐熱性、近赤外域における光透過性の他に、低誘電率、低屈折率、低吸水性、撥水・撥油性、低摩耗性、高

酸素透過性、溶媒溶解性などが考えられる。よってこれらの特徴を生かした電気、電子材料、膜材料、繊維材料、摺動材料などへの適用も可能である。

【0060】本発明の全フッ素化ポリイミドは下記一般式 (1) :

【0061】

【化32】



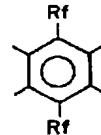
(1)

【0062】(式中 R₁ は 4 価の有機基、R₂ は 2 価の有機基を示し、R₁ および R₂ に含まれる炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む) で表わされる繰り返し単位を有する。

【0063】R₁ で示される 4 価の有機基としては下記一般式 (2) :

【0064】

【化33】

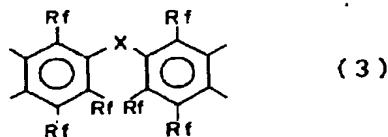


(2)

【0065】(式中 R_f はフッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基またはペルフルオロフェノキシ基を示す) で表わされる構造であるか、あるいは下記一般式 (3) :

【0066】

【化34】



(3)

【0067】(式中 R_f はフッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基、またはペルフルオロフェノキシ基を表わし、X は単なる原子価結合、

-O-、-CO-、-SO₂-、-S-、-Rf'-、-(ORf')_n、-(Rf'0)、-、または-(ORf'0)、-

(式中 R_f' はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、n は 1~10 の整数を示す) を表わすか、あるいは X とこれに隣接する二つの R_f はそれらが結合している炭素原子とともに飽和もしくは不飽和の 5 または 6 員環で O もしくは S から選ばれた最大 2 個のヘテロ原子を含んでいてもよい環を形成するか、またはベンゼン縮合環の共有辺を表わす) で表わされる構造であるのが好ましい。さらに好ましくは X は単

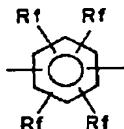
なる原子価結合、

$-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-Rf'-$ 、
 $-(ORf')$ 、 $-$ 、 $- (Rf' O)$ 、 $-$ 、または $- (ORf' O)$ 、 $-$
 (式中 Rf' はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、 n は 1~10 の整数を示す) を表わす。

【0068】 R_2 で示される 2 個の有機基としては下記一般式 (4) :

【0069】

【化35】

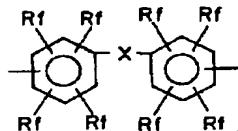


(4)

【0070】 (式中 Rf' はフッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基またはペルフルオロフェノキシ基を示す) で表わされる構造であるか、または下記一般式 (5) :

【0071】

【化36】



(5)

【0072】 (式中 Rf' はフッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基、またはペルフルオロフェノキシ基を表わし、 X は単なる原子価結合、

$-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-Rf'-$ 、
 $-(ORf')$ 、 $-$ 、 $- (Rf' O)$ 、 $-$ 、または $- (ORf' O)$ 、 $-$
 (式中 Rf' はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、 n は 1~10 の整数を示す) を表わすか、あるいは X とこれに隣接する二つの Rf' はそれらが結合している炭素原子とともに飽和もしくは不飽和の 5 または 6 員環で O もしくは S から選ばれた最大 2 個のヘテロ原子を含んでいてもよい環を形成するか、またはベンゼン縮合環の共有辺を表わす) で表わされる構造であるのが好ましい。さらに好ましくは X は単なる原子価結合、

$-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-Rf'-$ 、
 $-(ORf')$ 、 $-$ 、 $- (Rf' O)$ 、 $-$ 、または $- (ORf' O)$ 、 $-$
 (式中 Rf' はペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアリーレン基を表わし、 n は 1~10 の整数を示す) を表わす。

【0073】 上記一般式 (2) ~ (5) において、ペルフルオロアルキル基としては、好ましくは炭素数 1~4 を有するものであり、トリフルオロメチル基、ベンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフル

オロブチル基等が例示される。

【0074】 ペルフルオロアリール基としてはベンタフルオロフェニル基等が例示される。

【0075】 ペルフルオロアルコキシ基としては、好ましくは炭素数 1~4 のものであり、トリフルオロメトキシ基、ベンタフルオロエトキシ基、ヘプタフルオロプロポキシ基、ノナフルオロブロトキシ基等が例示される。

【0076】 ペルフルオロアルキレン基としては、好ましくは炭素数 1~4 であり、ジフルオロメチレン基、テトラフルオロエチレン基、ヘキサフルオロイソプロピレン基、オクタフルオロブチレン基等が例示される。

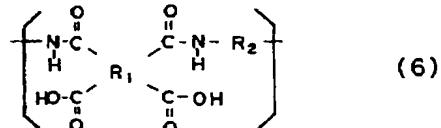
【0077】 ペルフルオロアリーレン基としてはテトラフルオロフェニレン基、オクタフルオロビフェニレン基等が例示される。

【0078】 上記の式 (3) または (5) において、 X とこれに隣接する二つの Rf' とそれらが結合している炭素原子とが環を形成する場合は、この環を含む縮合環骨格の例はアントラセン骨格、フェナントレン骨格、ピフェニレン骨格、ジベンゾフラン骨格、アントラキノン骨格、アントロン骨格、フェノキサチイン骨格、チアントレン骨格、ジゾベンゾ [b, e] 1, 4-ジオキサン骨格等である。 X とこれに隣接する二つの Rf' とそれらが結合している炭素原子とがベンゼン縮合環の共有辺を表わすときは式 (3) または (5) で表わされる環の骨格はナフタレン骨格である。

【0079】 上記一般式 (1) で表わされる全フッ素化ポリイミドは下記一般式 (6) :

【0080】

【化37】

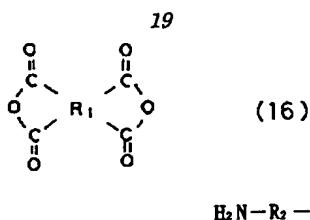


【0081】 (式中 R_1 および R_2 は上記と同じ意味を持つ) で表わされるポリアミド酸を加熱閉環することによって調製できる。この加熱処理は通常空気中好ましくは窒素雰囲気中 70~350°C で 2~5 時間加熱することにより行う。好ましい条件は窒素雰囲気中 70°C で 2 時間、160°C で 1 時間、250°C で 30 分、300°C で 1 時間である。

【0082】 前駆体として使用される上記一般式 (6) の全フッ素化ポリアミド酸は新規化合物であり、下記式 (16) :

【0083】

【化38】



(式中R₁は上記と同じ意味を持つ)で表わされるジアミンとを反応させることによって調製される。

【0085】本発明の全フッ素化ポリイミドの前駆体である全フッ素化ポリアミド酸を製造する時に使用するテトラカルボン酸またはその誘導体としては、分子内の炭素に結合する一価元素あるいは一価の官能基のすべてをフッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基、ペルフルオロフェノキシ基のいずれかとしたものであればどのようなものでもよい。テトラカルボン酸ならびにその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物等としては次のようなものが挙げられる。

【0086】1, 4-ジフルオロピロメリット酸、1-トリフルオロメチル-4-フルオロピロメリット酸、1, 4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、1-ペンタフルオロメチル-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1, 4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェニル-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェニル-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェニル-4-ジ(ペンタフルオロフェニル)ピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-フルオロピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1-トリフルオロエトキシ-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-ペンタフルオロフェニルピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-トリフォルオロメトキシピロメリット酸、1, 4-ジ(ペンタフルオロエトキシ)ピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-ペンタフルオロフェノキシ-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-ペンタフルオロフェニルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-トリフォルオロメトキシピロメリット酸、1-ペンタフルオ

* [0084] (式中 R₁ は上記と同じ意味を持つ) で表わされるテトラカルボン酸二無水物またはそのテトラカルボン酸、もしくはその反応性誘導体と、
下記一般式(1.7)

THE JOURNAL

(17)

ロフェノキシ-4-ペンタフルオロエトキシピロメリット酸、1, 4-ジ(ペンタフルオロフェノキシ)ピロメリット酸、ヘキサフルオロー-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ヘキサフルオロー-3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、ヘキサフルオロー-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)スルフィド、ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ジフルオロメタン、1, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)テトラフルオロエタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)テトラフルオロベンゼン、3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル-3', 4'-ジカルボキシトリフルオロフェノキシジフルオロメタン、ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)ジフルオロメタン、1, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロエタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-テトラフルオロナフタレン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-ヘキサフルオロアントラセン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-ヘキサフルオロフェナントレン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-テトラフルオロビフェニレン、2, 3, 7, 8-テトラカルボキシ-テトラフルオロジベンゾフラン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-テトラフルオロアントラキノン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-ペンタフルオロアントロン、2, 3, 7, 8-テトラカルボキシ-テトラフルオロフェノキサチイン、2, 3, 7, 8-テトラカルボキシ-テトラフルオロチアントレン、2, 3, 7, 8-テトラカルボキシ-テトラフルオロジベンゾ[b, e]1, 4-ジオキサン、等；対応する酸二無水物；対応する酸塩化物；対応するエステル化物、例えばメチルエステル、エチルエステル等。

【0087】これらのうち好ましいのは1, 4-ビス
(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テト
ラフルオロベンゼン二無水物、1, 4-ジフルオロビロ
メリット酸二無水物、1, 4-ビス(トリフルオロメチ
ル) ビロメリット酸二無水物である。

21

【0088】この中でピロメリット酸二無水物のベンゼン環にペルフルオロアルキル基を導入した全フッ素化酸二無水物である1,4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、1,4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸二無水物等の製造方法は特開平2-15084号に記載されている。

〔0089〕 その他の化合物も例えばブランデリクラ
 (アメリカ化学会高分子予稿集第28巻1号88-89
 頁1987年) [D. Brandelik, W. A. Feld, ACS Polymer Preprint, 28 (1), 88-89 (1987)] の合成方法、F. E. ロジェースら [米国特許第3, 356, 648号および同第3, 959, 350号明細書] の合成方法、J. P. クリッチレーら [J. P. Critchley, P. A. Granttan, M. A. White, J. S. Pippett, J. Polym. Sci. A-1, 10, 1789-1807 (1972)] の合成方法等あるいは後記実施例に示した1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物の製造方法と同様の方法またはそれらに準じて合成することができる。

【0090】また本発明に用いることのできるジアミンの例としては、アミノ基を除き分子内の炭素に結合する一価元素あるいは一価の官能基のすべてをフッ素、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアリール基、ペルフルオロアルコキシ基、ペルフルオロフェノキシ基のいずれかとしたものであればどのようなものでもよく、次のようなものが挙げられる。

【0091】テトラフルオロー-1, 2-フェニレンジアミン、テトラフルオロー-1, 3-フェニレンジアミン、テトラフルオロー-1, 4-フェニレンジアミン、ヘキサフルオロー-1, 5-ジアミノナフタレン、ヘキサフルオロー-2, 6-ジアミノナフタレン、3-トリフルオロメチル-トリフルオロー-1, 2-フェニレンジアミン、4-トリフルオロメチル-トリフルオロー-1, 2-フェニレンジアミン、2-トリフルオロメチル-トリフルオロー-1, 3-フェニレンジアミン、4-トリフルオロメチル-トリフルオロー-1, 3-フェニレンジアミン、5-トリフルオロメチル-トリフルオロー-1, 3-フェニレンジアミン、2-トリフルオロメチル-トリフルオロー-1, 4-フェニレンジアミン、3, 4-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロー-1, 2-フェニレンジアミン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロー-1, 2-フェニレンジアミン、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロー-1, 3-フェニレンジアミン、4, 5-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロー-1, 3-フェニレンジアミン、4, 6-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロー-1, 3-フェニレンジアミン、2, 3-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロー-1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ビス(ト

リフルオロメチル) -ジフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、3, 4, 5-ト里斯(トリフルオロメチル)-フルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、3, 4, 6-ト里斯(トリフルオロメチル)-フルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、2, 4, 5-ト里斯(トリフルオロメチル)-フルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 4, 6-ト里斯(トリフルオロメチル)-フルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、4, 5, 6-ト里斯(トリフルオロメチル)-フルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、テトラキス(トリフルオロメチル)-1, 2-フェニレンジアミン、テトラキス(トリフルオロメチル)-1, 3-フェニレンジアミン、テトラキス(トリフルオロメチル)-1, 4-フェニレンジアミン、3-ペンタフルオロエチル-トリフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、4-ペンタフルオロエチル-トリフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、2-ペンタフルオロエチル-トリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、4-ペンタフルオロエチル-トリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、5-ペンタフルオロエチル-トリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2-ペンタフルオロエチル-トリフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、3-トリフルオロメトキシ-トリフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、4-トリフルオロメトキシ-トリフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、4-トリフルオロメトキシ-トリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、5-トリフルオロメトキシ-トリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2-トリフルオロメトキシ-トリフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノ-オクタフルオロビフェニル、3, 4'-ジアミノ-オクタフルオロビフェニル、4, 4'-ジアミノ-オクタフルオロビフェニル、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノ-ヘキサフルオロビフェニル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノ-ヘキサフルオロビフェニル、ビス(3-アミノ-テトラフルオロフェニル)エーテル、3, 4'-ジアミノ-オクタフルオロビフェニルエーテル、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)エーテル、3, 3'-ジアミノ-オクタフルオロベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-オクタフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-オクタフルオロベンゾフェノン、ビス(3-アミノ-テトラフルオロフェニル)スルホン、3, 4'-ジアミノ-オクタフルオロビフェニルスルホン、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-テトラフルオロフェニル)スルフィド、3, 4'-ジアミノ-オクタフルオロビフェニルスルフィド、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)ジフルオロメタン、1, 2-ビス(4-アミノ-テトラフルオロ

23

フェニル) テトラフルオロエタン、2, 2-ビス (4-アミノテトラフルオロフェニル) ヘキサフルオロプロパン、4, 4"-ジアミノーデカフルオロー-*p*-テルフエニル、4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ-4'-アミノ-テトラフルオロフェニル-ジフルオロメタン、ビス (4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ) -ジフルオロメタン、1, 2-ビス (4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ) -テトラフルオロエタン、2, 2-ビス (4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ) -ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス (4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ) -テトラフルオロベンゼン、2, 6-ジアミノ-ヘキサフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-オクタフルオロアントラセン、2, 7-ジアミノ-オクタフルオロフェナントレン、2, 6-ジアミノ-ヘキサフルオロビフェニレン、2, 7-ジアミノ-ヘキサフルオロジベンゾフラン、2, 6-ジアミノ-ヘキサフルオロアントラキノン、2, 6-ジアミノ-オクタフルオロアントロン、2, 7-ジアミノ-ヘキサフルオロフェノキサチイン、2, 7-ジアミノ-ヘキサフルオロチアントレン、2, 7-ジアミノ-テトラフルオロジベンゾ [b, e] 1, 4-ジオキサン、等。

【0092】これらの化合物のうちテトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、テトラフルオロー-1, 4-フェニレンジアミン、4, 4"-ジアミノ-オクタフルオロ-ビフェニルは市販品として入手することができる。

【0093】その他の化合物は、例えば、I. L. クヌニヤンツラ [I. L. Knunyants, G. G. Yakobson, "Synthesis of Fluoroorganic Compounds" Springer-Verlag, Berlin (1985)] の合成方法、L. S. コブリナ [L. S. Kobrina, G. G. Furin, G. G. Yakobson, Zh. Obshch. Khim. 38, 514 (1968)] の合成方法、G. G. フリンら [G. G. Furin, S. A. Krupoder, G. G. Yakobson, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. Nauk vyp. 5 146 (1976)] の合成方法、Y. コバヤシら [Y. Kobayashi, I. Kumanadaki, Tetrahedron Lett. 47, 4095-4096 (1969)] の合成方法、F. E. ロジャースら [米国特許第3, 356, 648号および同第3, 959, 350号明細書] の合成方法等を同様にしてまたはこれらに準じて合成することができる。

【0094】本発明に使用する全フッ素化ポリイミドの前駆体である全フッ素化ポリアミド酸の製造方法は、一般的にはN-メチル-4-ビロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどの

10

20

30

40

50

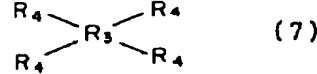
24

極性有機溶媒中で上記の全フッ素化テトラカルボン酸、その酸無水物もしくは酸塩化物、エステル化物等の反応性誘導体と全フッ素化ジアミンとを反応させることから成る。反応は、通常、乾燥室素雰囲気において、室温で7日以上行われる。本発明においてはジアミンまたは全フッ素化テトラカルボン酸二無水物等とも単一化合物で用いるばかりではなく、複数の全フッ素化ジアミン、全フッ素化テトラカルボン酸二無水物等を混合して用いる場合がある。その場合は、複数または単一の全フッ素化ジアミンのモル数の合計と複数または単一の全フッ素化テトラカルボン酸二無水物等のモル数の合計が等しいかほぼ等しくなるようにする。前述の全フッ素化ポリアミド酸などの重合溶液において、その溶液の濃度は5~40重量% (10~25重量% であることが好ましい)、また前記ポリマー溶液の回転粘度 (25°C) は、50~500ポアズであることが好適である。

【0095】本発明の全フッ素化ポリイミドを調製するのに使用される出発物質のうち、例えば、下記一般式(7)

【0096】

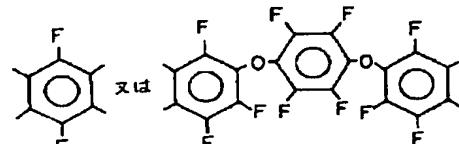
【化40】



【0097】(式中R₃は下記式(8)または(9))

【0098】

【化41】



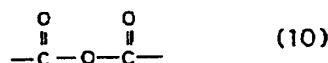
(8)

(9)

【0099】で表わされる四価のペルフルオロ芳香族基を示し；4個のR₄はすべてカルボキシル基を表わすか、またはすべてシアノ基を示し、あるいは二組の隣接する2個のR₄同士が結合してそれぞれ下式(10)

【0100】

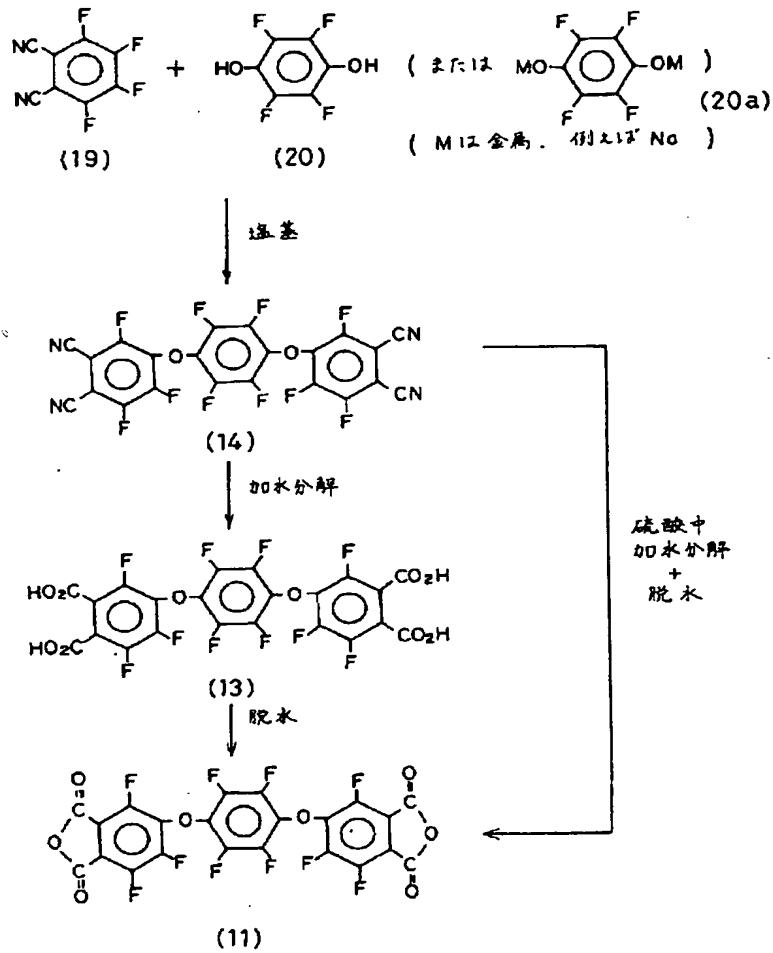
【化42】



【0101】で表わされる二価の基を示し、R₄がすべてシアノ基を示すときはR₄は式(9)で表わされる基のみを示す)で表わされるペルフルオロ芳香族化合物は新規化合物である。上記一般式(7)のペルフルオロ芳香族化合物には1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物、1, 4-ジフルオロ無水ビロメリット酸、1, 4-

25

ビス(3, 4-ジシアノトリフルオロエノキシ) テトラフルオロベンゼン、1, 4-ジフルオロピロメリット酸、1, 4-ビス(3, 4-ジシアノトリフルオロエノキシ) テトラフルオロベンゼンが含まれる。これらの化合物は下記の反応工程式-1または-2に従って合成

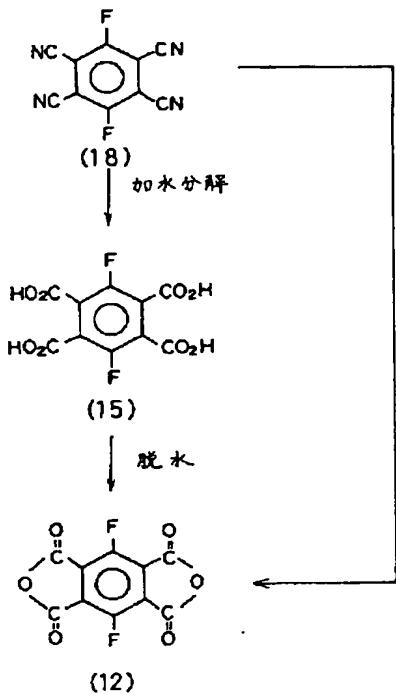


【0104】反応工程式-2

【0105】

【化43】

27



28

とにより一段階で加水分解と脱水を行って式(12)の1,4-ジフルオロ無水ピロメリット酸を合成してもよい。

【0108】本発明にかかる全フッ素化ポリイミドのフィルム製造法としては、通常のポリイミドフィルムの製造法が使用できる。例えば全フッ素化ポリアミド酸溶液を、アルミ板上にスピンコートし、窒素雰囲気下で70°Cから350°Cまで段階的に加熱(70°C 20時間、160°C 1時間、250°C 30分、350°C 1時間)し、イミド化する。その後、このアルミ板を10%塩酸に浸しアルミ板を溶解することによって、全フッ素化ポリイミドフィルムを得ることができる。

【0109】

【実施例】以下、実施例により本発明の全フッ素化ポリアミド酸、全フッ素化ポリイミドおよびそれらの出発物質について詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

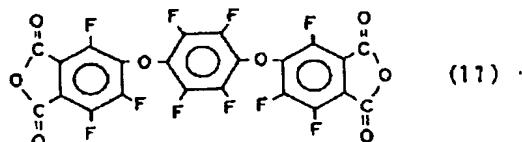
【0110】下記各例中、イミド化の確認は赤外吸収スペクトルにおけるカルボニル基の対称、および非対称伸縮振動による特性吸収から行った。また、光透過性は紫外-可視吸収スペクトルを測定することで行った。

【0111】なお、実施例において全フッ素化ポリアミド酸および全フッ素化ポリイミドの合成に用いた化合物の略語と化学式を以下に示す。

【0112】P 1 FDA : 1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物

【0113】

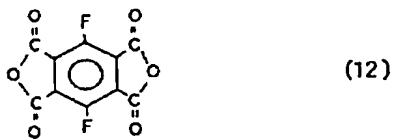
【化44】



【0114】P 2 FDA : 1,4-ジフルオロピロメリット酸二無水物

【0115】

【化45】



【0116】P 6 FDA : 1,4-ビス(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物

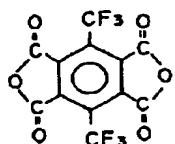
【0117】

【化46】

【0106】すなわち反応工程式-1において、式(19)のテトラフルオロブタロニトリルと式(20)のテトラフルオロビドロキノン(または式(20a)のその金属塩、例えば二ナトリウム塩等)を塩基(トリメチルアミン等)の存在下に反応(極性溶媒中0~5°Cで30分間)させることにより、式(14)の1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンを得る。これを加水分解(60%硫酸中、150°Cで15時間)することにより式(13)の1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンを得る。生成物を脱水(無水酢酸中、還流条件下、2時間)して、式(11)の1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物を得る。式(14)の1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンを80%硫酸中で加熱(200°C、2時間)することにより一段階で加水分解と脱水を行い、式(11)の1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物を合成することもできる。

【0107】上記反応工程式-2において、式(18)の1,4-ジフルオロテトラシアノベンゼンを加水分解(60%硫酸中、150°Cで15時間)して式(15)の1,4-ジフルオロピロメリット酸を得る。これを脱水(無水酢酸中、還流条件下、2時間)して、式(12)の1,4-ジフルオロ無水ピロメリット酸を合成する。式(18)の1,4-ジフルオロテトラシアノベンゼンを80%硫酸中で加熱(200°Cで2時間)するこ

29

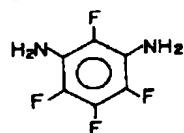


(21)

【0118】4FMPD：テトラフルオロ-1, 3-フエニレンジアミン

【0119】

【化47】

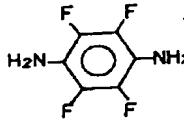


(22)

【0120】4FPPD：テトラフルオロ-1, 4-フエニレンジアミン

【0121】

【化48】

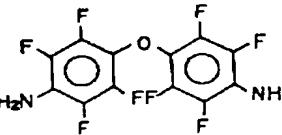


(23)

【0122】8FODA：ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)エーテル

【0123】

【化49】

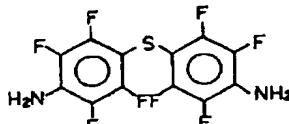


(24)

【0124】8FSDA：ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)スルフィド

【0125】

【化50】



(25)

(16) 30
【0126】なお、10FEDA, P2FDAは本発明にかかる新物質である。

【0127】実施例1

三角フラスコに昇華精製された式(11)の酸無水物 10FEDA 11. 644 g (20. 0 mmol) と昇華精製された式(22)の4FMPD 3. 602 g (20. 0 mmol)、およびN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 86 g を加えた。この溶液を窒素雰囲気中、室温で7日間、攪拌し、全フッ素化ポリアミド酸のDMAc溶液を得た。このものをアルミ板上にスピンドルコートし、窒素雰囲気下で70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間加熱イミド化を行った。この試料を10%塩酸水溶液に浸し、アルミ板を溶解してポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの赤外吸収スペクトルを測定したところ 1790 cm⁻¹にイミド基特有の吸収が現れ、イミド化が完全に進行したことが確認できた。このポリイミドフィルムの波長0. 8~1. 7 μmの範囲での光の吸収スペクトルを測定し結果を図1に図示した。図1において縦軸と横軸はそれぞれ吸光度(任意単位)と波長(μm)を示す。図1の実線は実施例1の全フッ素化ポリイミド、波線は比較例1のフッ素化ポリイミドにおけるそれぞれの吸光度の波長依存性を示し一点鎖線はフィルム表面に付着した水分の影響のない全フッ素化ポリイミドの吸光度を示す。図1に示すとおりフィルム表面に付着した水分に由来するわずかな吸収以外にピークは全く見られなかった。

【0128】実施例2~12

上に化学式と略号を示した4種の酸無水物(20. 0 mmol)と3種のジアミン(20. 0 mmol)からなる12種の組合せのうち、実施例1の組合せを除いたすべての組合せに対応する全フッ素化ポリアミド酸溶液および全フッ素化ポリイミドを、実施例1と同様の方法により得た。それらを表1に実施例2~12としてまとめる。これらのポリイミドフィルムの波長0. 8~1. 7 μmの範囲での光の吸収スペクトルを測定したところ、実施例1と同様、フィルム表面に付着した水分に由来するわずかな吸収以外にピークは全く見られなかった。

【0129】

【表1】

31

32

実施例2～12で用いた酸無水物およびジアミンの種類および
重量と溶媒の重量

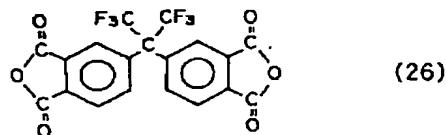
実施例	酸無水物	ジアミン	溶媒
2	10FEDA 11.6g	4FPPD 3.60g	86g
3	10FEDA	8FODA 6.88g	105g
4	10FEDA	8FSDA 7.20g	107g
5	P2FDA 5.8g	4FMPD 3.60g	49g
6	P2FDA	4FPPD 3.60g	49g
7	P2FDA	8FODA 6.88g	68g
8	P2FDA	8FSDA 7.20g	70g
9	P6FDA 7.08g	4FMPD 3.60g	61g
10	P6FDA	4FPPD 3.60g	51g
11	P6FDA	8FODA 6.88g	79g
12	P6FDA	8FSDA 7.20g	81g

【0130】比較例1

三角フラスコに、以下の構造式(26)を持つ2,2'-
(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロブ
ロパン二無水物(略称:6FDA)

【0131】

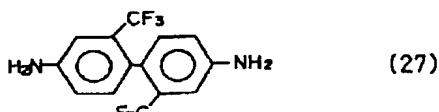
【化51】



【0132】8.885g(20.0mmol)と以下
の構造式(27)で示される2,2'-ビス(トリフル
オロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル(略称:
TFDB)

【0133】

【化52】



* 【0134】6.405g(20.0mmol)および
N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)87gを加え、以下実施例1と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの波長0.8～1.7μmの範囲での光の吸収を測定したところ、図1の破線で示すとおり、1.1μm付近にC=O結合の伸縮振動の3倍音による吸収が、また1.4μm付近にはC-H結合の伸縮振動の高調波と変角振動の結合音による吸収が、また1.65μm付近ではC-H結合の伸縮振動の2倍音による吸収が現れた。

【0135】これらの結果から、本発明の全フッ素化ポリイミドは従来のものと比較して、光通信波長域での光透過損失率が極めて小さいことが明らかとなった。

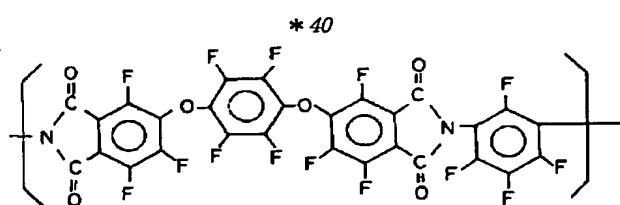
【0136】実施例1～12の全フッ素化ポリイミドおよび比較例1のフッ素化ポリイミドの化学構造は下記の通りである。

【0137】

実施例1 10FEDA/4FMPD

【0138】

【化53】



【0139】

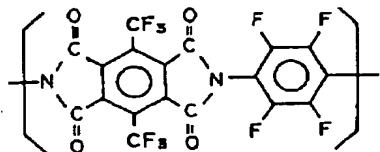
実施例2 10FEDA/4FPPD

【0140】

【化54】

【0156】

【化62】

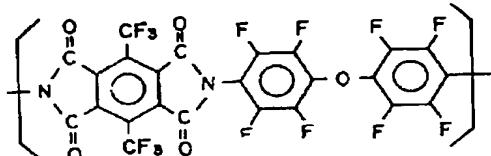


【0157】

実施例11 P6FDA/8FODA

【0158】

【化63】

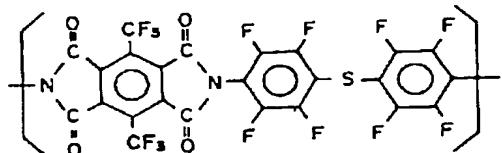


【0159】

実施例12 P6FDA/8FSDA

【0160】

【化64】

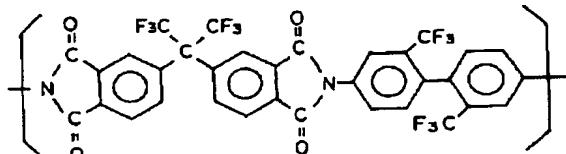


【0161】

比較例1 6FDA/TFDB

【0162】

【化65】



【0163】実施例13

ナス型フラスコに式(13)の1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン6.18g(10mmol)と無水酢酸20.4g(0.2mol)を入れ、還流条件下で2時間反応を行った。反応終了後、フラスコを放冷して内容物を室温に戻した。析出した白色固体をろ過した後、乾燥して5.25g[1,4-(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物として収率90%]の生成物を得た。このものは赤外吸収スペクトルにおいて、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンに

おいて現れていた2500cm⁻¹から3700cm⁻¹のカルボン酸の水酸基に基づく吸収および1750cm⁻¹近辺のカルボン酸のカルボニル基に基づく吸収が消失し、かわりに1880cm⁻¹と1790cm⁻¹に酸無水物特有のカルボニル基の吸収が現れた。また重ジメチルスルホキシド(DMSO-d₆)を溶媒として用い、テトラメチルシラン(TMS)を内部基準としてプロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)を測定した結果、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンで現れていたカルボン酸の水素に基づくシグナル(13.2ppm)が消失し、シグナルは全く現れなかった。同様にDMSO-d₆を溶媒として用い、CFC1₁を内部基準としてフッ素核磁気共鳴スペクトル(¹⁹F-NMR)を測定した結果、4本のシグナルが観測され、その積分比は高磁場側から4:2:2:2であった。また、元素分析においては計算値が炭素:45.39%であるのに対し、実測値は炭素:45.18%でありよく一致していた。以上の結果から本反応で得られた化合物は目的の式(11)の1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物であることを確認した。

【0164】実施例14

ナス型フラスコに式(14)の1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンを5.42g(10mmol)と80%硫酸10m^lを入れ、200℃で2時間反応を行った。反応終了後フラスコを放冷して内容物を室温まで戻した。析出した白色固体をろ過し、素早く純水で洗浄した後、乾燥して5.06g[1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物として収率87%]の生成物を得た。実施例13と同様にして生成物が目的とする式(11)の1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物であることを確認した。

【0165】実施例15

ナス型フラスコに式(14)の1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンを5.42g(10mmol)と60%硫酸を10m^l加え、150℃で15時間攪拌した。反応終了後フラスコを室温まで放置した後、析出した白色固体をろ過し純水で十分洗浄した。真空下100℃で乾燥して、白色生成物を5.62g[1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンとして収率91%]を得た。このものは赤外吸収スペクトルにおいて、1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンにおいて現れていたシアノ基に基づく2250cm⁻¹の吸収が消失し、かわりに2500cm⁻¹から3700cm⁻¹にかけてのカルボン酸の水酸基に基づく吸収および1750cm⁻¹近辺にカルボン酸のカルボニル基に基づく吸収が

37

新たに現れた。また¹H-NMRでは重ジメチルスルホキシド中、TMSを内部標準として測定した結果13.2 ppmにカルボン酸の水素に基づくシグナルが現れた。また¹⁹F-NMRではDMSO-d₆中、CFC1₃を内部標準として測定した結果、4本のシグナルが観測され、その積分比は高磁場側から4:2:2:2であった。また、元素分析においては計算値が炭素:42.74%、水素:0.65%であるのに対し実測値は炭素:42.50%、水素:0.63%であり、よく一致していた。以上の結果から本反応で得られた化合物は目的の式(13)の1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンであることが確認された。

【0166】実施例16

三角フラスコに式(19)のテトラフルオロフタロニトリルを4.0g(20mmol)と式(20)のテトラフルオロハイドロキノンを0.91g(5mmol)およびN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を20ml加えた。この混合物の入った三角フラスコを氷水浴中に漬け混合物を0~5℃に保った。この混合物にトリエチルアミン1.01g(10mmol)を10分間かけて滴下し、その温度で20分間攪拌した後、さらに室温で30分間攪拌した。内容物を0.2リットルの希塩酸中にあけたところ油状物質が下層に析出した。油状物質を分離した後、水で洗浄し乾燥した。このものをメタノールで再結晶し、1.12gの生成物[1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンとして収率41%]を得た。このものは赤外吸収スペクトルにおいて、2250cm⁻¹にシアノ基に基づく吸収が見られた。DMSO-d₆を溶媒として用いTMSを内部基準として¹H-NMRを測定したところ、シグナルは全く観測されず、水素は存在しないことが明らかとなった。また、DMSO-d₆を溶媒として用いCFC1₃を内部基準として¹⁹F-NMRを測定した結果、4本のシグナルが観測され、その積分比は高磁場側から4:2:2:2であった。また元素分析においては計算値が炭素:48.69%、窒素:10.33%であるのに対し、実測値は炭素:48.83%、窒素:10.21%であり、よく一致していた。以上の結果から本反応で得られた化合物は目的の式(14)の1,4-ビス(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンであることが確認された。

【0167】実施例17

三角フラスコに式(19)のテトラフルオロフタロニトリルを4.0g(0.2mol)とN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を0.1リットル加えた。この混合物の入った三角フラスコを氷水浴中に漬け、混合物を0~5℃に保った。次にこの混合物に式(20a)のテトラフルオロハイドロキノンの二ナトリウム塩1.3g(0.05mol)を10分間かけて加えた。その

10

20

30

40

38

温度で20分間攪拌し、さらに室温で30分間攪拌した。その後の処理および生成物の固定は実施例16と同様を行い、14.6g(収率54%)の式(14)の1,4-(3,4-ジシアノトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼンを得た。

【0168】実施例18

ナス型フラスコに式(15)の1,4-ジフルオロピロメリット酸を2.90g(10mmol)と無水酢酸を10.2g(0.2mol)入れ、還流条件下で2時間反応を行った。反応終了後フラスコを放冷して内容物を室温まで戻した。析出した白色固体をろ過し、後乾燥して1.82g(1,4-ジフルオロ無水ピロメリット酸として収率72%)の生成物を得た。このものは赤外吸収スペクトルにおいて、1,4-ジフルオロピロメリット酸において現れていた2500cm⁻¹から3700cm⁻¹のカルボン酸の水酸基に基づく吸収および1750cm⁻¹付近のカルボン酸のカルボニル基に基づく吸収が消失し、かわりに1850cm⁻¹と1800cm⁻¹に酸無水物特有のカルボニル基の吸収が現れた。DMSO-d₆を溶媒として用いTMSを内部基準として¹H-NMRを測定したところ、シグナルは全く観測されず、水素は存在しないことが明らかとなった。また、DMSO-d₆を溶媒として用いCFC1₃を内部基準として¹⁹F-NMRを測定した結果、-118.7ppmに一重線が観測された。元素分析においては計算値が炭素:47.27%であるのに対し、実測値は炭素:47.38%であり、よく一致していた。以上の結果から本反応で得られた化合物は目的の式(12)の1,4-ジフルオロ無水ピロメリット酸であることを確認した。

【0169】実施例19

ナス型フラスコに式(18)の1,4-ジフルオロテトラシアノベンゼンを2.14g(10mmol)と80%硫酸10mlを入れ、200℃で2時間反応を行った。反応終了後フラスコを放冷して内容物を室温まで戻した。析出した白色固体をろ過し、素早く純水で洗浄した後乾燥して1.89g(1,4-ジフルオロ無水ピロメリット酸として収率74%)の生成物を得た。実施例18と同様にして生成物が目的とする式(12)の1,4-ジフルオロ無水ピロメリット酸であることを確認した。

【0170】実施例20

ナス型フラスコに式(18)の1,4-ジフルオロテトラシアノベンゼンを10.88g(51mmol)と60%硫酸を12.5ml入れ、150℃で5時間攪拌した。室温まで放置した後析出した白色固体をろ過し、純水で十分洗浄した。真空下100℃で乾燥して、白色生成物を12.86g(1,4-ジフルオロピロメリット酸として収率87%)を得た。このものは赤外吸収スペクトルにおいて、1,4-ジフルオロテトラシアノベンゼンにおいて現れていたシアノ基に基づく2250cm

ν^{-1} の吸収が消失し、かわりに 2500 cm^{-1} から 3700 cm^{-1} にカルボン酸の水酸基に基づく吸収および 1700 cm^{-1} 近辺にカルボン酸のカルボニル基に基づく吸収が新たに現れた。DMSO-d₆ を溶媒として用い CFC₁₁ を内部基準として ¹⁹F-NMR を測定した結果、-119.3 ppm に一重線が観測された。また、元素分析においては計算値が炭素：36.11%，水素：1.52% であるのに対し、実測値は炭素：36.26%，水素：1.48% であり、よく一致していた。以上の結果から本反応で得られた化合物は目的の式 (1-10) の 1, 4-ジフルオロピロメリット酸であることが確認された。

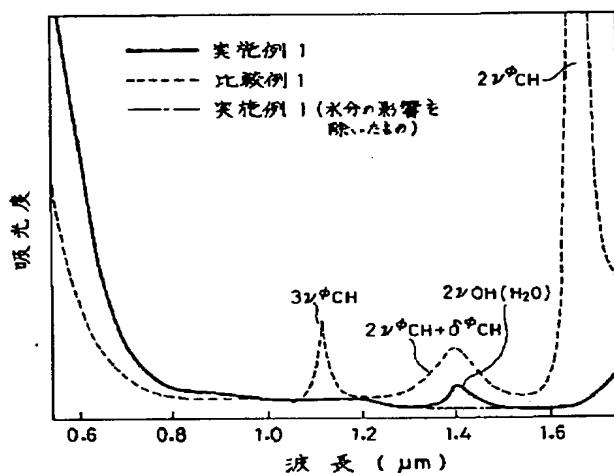
【0171】

【発明の効果】本発明の全フッ素化ポリイミドは従来のものと比較して光通信波長域での光透過損失率が極めて少なくこれを主要構成要素とするポリイミド光学材料は耐熱性と光通信波長域における低光損失とを同時に有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】ポリイミドにおける吸光度の波長依存性を示すグラフであり、実線は実施例1の全フッ素化ポリイミド、破線は比較例1のポリイミドの吸光度を示し、一点鎖線は全フッ素化ポリイミドの吸光度から基板上に付着した水分による吸収の影響を除いたものを示す。

【図1】



フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平3-106557
 (32) 優先日 平3(1991)4月12日
 (33) 優先権主張国 日本 (JP)

(72) 発明者 山本 二三男
 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内